



Available online: <http://ijhe.tums.ac.ir>

مقاله پژوهشی

## فروشویی زیستی دومرحله‌ای فلزات لیتیم، کبالت و منگنز از باتری‌های مستعمل لیتیم-یون سکه‌ای با استفاده از باکتری اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدانس

طناز ناصری، نازنین بهاءلو هوره، سید محمد موسوی\*  
گروه بیوتکنولوژی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

### اطلاعات مقاله:

### چکیده

زمینه و هدف: باتری‌ها به دلیل داشتن عناصر سمی می‌توانند عامل خطرناکی برای محیط‌زیست و سلامتی انسان به‌شمار آیند. در این پژوهش از روش فروشویی زیستی دومرحله‌ای با باکتری اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدانس برای سمیت‌زدایی و بازیابی فلزات از باتری‌های مستعمل سکه‌ای استفاده شد.

روش بررسی: تعدادی باتری مستعمل سکه‌ای آسیاب شد. پودر باتری به محیط کشت باکتری اضافه شد و بعد از گذشت ۱۲ روز غلظت فلزات موجود در محلول تعیین شد. به‌منظور بررسی تاثیر نحوه اضافه کردن پودر بر بازیابی فلزات، آزمایش اضافه کردن تدریجی پودر به محیط کشت نیز بررسی شد. بدین منظور پودر باتری هر ۴۸ h یکبار و به میزان ۲۰ g/L تا رسیدن به غلظت توده ۱۰۰ g/L به محیط کشت اضافه شد. آزمایش‌ها ۳ مرتبه تکرار و میزان انحراف معیار به‌صورت بازه خطا در نمودارهای مربوطه نشان داده شد.

یافته‌ها: با افزایش غلظت توده، میزان بازیابی فلزات کاهش می‌یابد. بالاترین بازیابی برای لیتیم، کبالت و منگنز به میزان ۱۰۰، ۸۸ و ۲۰ درصد و در غلظت توده ۴۰ g/L و در مدت زمان ۱۲ روز به‌دست آمد. با اضافه کردن تدریجی پودر تا غلظت توده ۱۰۰ g/L، انحلال لیتیم، کبالت و منگنز به ترتیب ۶۶، ۸ و صفر درصد بوده است.

نتیجه‌گیری: فروشویی زیستی دو مرحله‌ای توسط باکتری اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدانس راهکاری مناسب برای بازیابی فلزات از باتری‌های مستعمل سکه‌ای است. با بررسی اثر اضافه کردن تدریجی پودر به محیط کشت مشخص شد که این روش تاثیر مثبتی در افزایش بازیابی فلزات و بهبود شاخصه‌های رشد باکتری ندارد. بازیابی فلزات در غلظت توده‌های بالا عمدتاً به‌علت فروشویی شیمیایی بوده است.

تاریخ دریافت: ۹۶/۱۱/۱۰  
تاریخ ویرایش: ۹۷/۰۲/۰۲  
تاریخ پذیرش: ۹۷/۰۲/۰۸  
تاریخ انتشار: ۹۷/۰۳/۳۰

واژگان کلیدی: باتری لیتیم، فلزات سنگین، فروشویی زیستی، تیوباسیلوس فرواکسیدانس

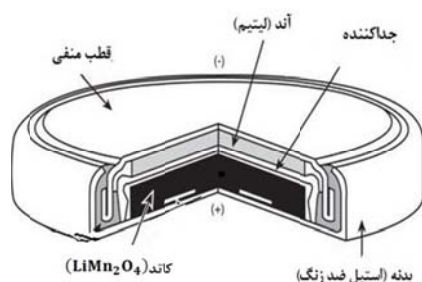
پست الکترونیکی نویسنده مسئول:  
mousavi\_m@modares.ac.ir

## مقدمه

امروزه آلودگی ناشی از پسماندهای ایجاد شده به واسطه صنایع یکی از مهمترین مسائل در حوزه مدیریت زیست محیطی است. این پسماندها شامل فلزات سنگین سمی از جمله کروم، مس، روی و کبالت هستند (۱) صدماتی که فلزات سنگین به محیط زیست وارد می‌کنند، لزوم حذف این آلاینده‌ها را دو چندان می‌نمایند. اگرچه برخی فلزات به مقدار ناچیزی برای عملکرد طبیعی بدن ضروری هستند، ورود بیش از اندازه آنها به بدن باعث ایجاد مسمومیت می‌شود. فلزات سنگین پس از ورود به بدن دفع نشده و در بافت‌های بدن انباشته می‌شوند، همین امر موجب بروز بیماری‌ها و عوارض متعددی در بدن می‌شود (۲). در سال‌های اخیر به دلیل افزایش قیمت فلزات، کاهش منابع اولیه زیست محیطی و افزایش خطرات زیست محیطی ناشی از دفع زباله‌ها، بازیابی فلزات از باتری‌های مستعمل لیتیم-یون اهمیت فراوانی داشته است (۳). علاوه بر خطرات ناشی از حضور فلزات سنگین سمی در این باتری‌ها، الکترولیت موجود نیز معمولاً به علت سمیت و دارا بودن قابلیت اشتعال به عنوان یک خطر زیست محیطی در نظر گرفته می‌شود (۴). براساس گزارش محققانی که بر روی اثرات باتری‌های لیتیم-یونی بر محیط زیست مطالعه کرده‌اند، سهم کلی اثرات محیط زیستی ناشی از باتری ۱۵ درصد است (۵). در اولین نسل از باتری‌های لیتیم-یون از  $\text{LiCoO}_2$  به عنوان کاتد استفاده شد ولی امروزه از  $\text{LiCoO}_2$  به عنوان ماده کاتدی در  $37/2$  درصد باتری‌ها، از  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$  در  $29$  درصد باتری‌ها، از  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  در  $21/4$  درصد باتری‌ها، از  $\text{LiNiO}_2$  در  $7/2$  درصد باتری‌ها و از  $\text{LiFePO}_4$  در  $5/2$  درصد باتری‌ها استفاده می‌شود که با توجه به تولیدکنندگان مختلف، ترکیبات این باتری‌ها متغیر است. در واقع گران قیمت‌ترین قسمت باتری‌ها، مواد موجود در کاتد هستند (۶). بررسی‌ها نشان داده است که جامعه جهانی تا سال ۲۰۲۰ با کمبود شدید فلز لیتیم مواجه خواهد شد، در حالی که این فلز برای ساخت باتری‌های لیتیم-یون بسیار ضروری است. اگر سالانه ۲۰ میلیون باتری لیتیم-یونی تولید شود تا کمتر از ۶۰ سال آینده، تمامی ذخایر

معدنی فلز کبالت به پایان می‌رسد و همچنین برای تولید این مقدار از باتری‌های لیتیم-یونی، مقدار فلز نیکل مورد نیاز بیش از  $170$  برابر ظرفیت تولید معادن امروزی است (۷). Dewulf و همکاران گزارش کردند که اگر نیکل و کبالت بازیافت شده دوباره در تولید مواد کاتدی باتری‌های لیتیم-یون استفاده شوند،  $51/3$  درصد در منابع طبیعی صرفه‌جویی می‌شود که این نه تنها به دلیل کاهش استفاده از سنگ‌های معدن بلکه به دلیل کاهش مصرف منابع سوخت فسیلی در حدود  $45/3$  درصد است (۸).

یکی از انواع باتری‌های لیتیم-یون موجود، باتری‌های لیتیم-یون سکه‌ای است. قطر این باتری‌ها بین  $5\text{ mm}$  تا  $3-2\text{ cm}$  است (۹). در باتری‌های سکه‌ای به دلیل هزینه و سمیت کمتر از کاتد  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  نسبت به کاتد  $\text{LiCoO}_2$  بیشتر استفاده می‌شود (۱۰). در شکل ۱ اجزای کامل یک باتری لیتیم-یون سکه‌ای نشان داده شده است.



شکل ۱- اجزای داخلی باتری لیتیم-یون سکه‌ای (۱۱)

انواع روش‌های موجود برای بازیافت باتری‌های مستعمل عبارتند از: روش‌های پیرومتالورژی، هیدرومتالورژی و بیوهیدرومتالورژی (۱۲). در روش بیوهیدرومتالورژی، انحلال فلز براساس واکنش بین فلز و ریزاندامگان صورت می‌گیرد. این روش اقتصادی و دوستدار محیط زیست بوده و مصرف انرژی کمی دارد (۱۳). ریزاندامگان اسیددوست از جمله باکتری اسیدی تیوباسیلوس فراواکسیدانس (*Acidithiobacillus ferrooxidans*) نقش کلیدی در این فرایند دارند (۱۴). باکتری اسیدی تیوباسیلوس فراواکسیدانس اکسیدکننده آهن است و انرژی مورد نیاز برای رشد خود را از این طریق فراهم

این توانایی را دارند که به تدریج در خاک، آب‌های زیرزمینی یا آب‌های سطحی حل شوند (۱۷). صدماتی که فلزات سنگین به محیط زیست و سلامت انسان وارد می‌کنند، لزوم حذف این آلاینده‌ها را دوچندان می‌کند.

۲- ضرورت اجرا از دیدگاه ارزش و کاربرد فلزات موجود در باتری‌های مستعمل لیتیم-یون سکه‌ای: درآمد حاصل از بازیابی مواد کاتدی ( $\text{LiCoO}_2$  و  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) به ازای هر تن از مواد کاتدی به ترتیب، ۸۶۰ و ۸۹۰۰ دلار است (۱۸). باتری‌ها محتوی فلزات با ارزشی هستند. در صورت تولید باتری لیتیم-یون با استفاده از مواد بازیافت شده، مصرف انرژی کاهش چشمگیری یافته و موجب کاهش پسماندهای جامد الکترونیکی ایجاد خواهد شد (۳). باتری‌های مستعمل می‌توانند به‌عنوان سنگ‌های معدن مصنوعی عمل کنند و فلزات با ارزشی مانند لیتیم، نیکل، مس، آلومینیم و کبالت از آنها استخراج شود (۱۹). از این‌رو بازیابی باتری‌های لیتیم-یون از نظر اقتصادی کاملاً قابل توجیه است.

## مواد و روش‌ها

### - آماده‌سازی نمونه

به‌منظور تهیه نمونه‌های باتری لیتیم-یون سکه‌ای مستعمل از روش نمونه‌گیری احتمالی استفاده می‌شود. بدین صورت که نمونه‌های مورد مطالعه به‌صورت تصادفی از مراکز تعمیر کامپیوتر در شهر تهران جمع‌آوری شد. تعداد باتری‌های جمع‌آوری شده، ۴۶۰ عدد بود که بر روی آنها فرایند آماده‌سازی و پودر کردن صورت گرفت. در ابتدا محافظ آهنی این باتری‌ها باز شده، سپس آند و کاتد و لایه پلاستیکی از هم جدا شدند. آند و کاتد در آون در دمای  $60^\circ\text{C}$  به مدت ۵h خشک شدند تا مواد فرار از نمونه‌ها خارج شود. سپس آند و کاتد به‌وسیله آسیاب دستی کاملاً مخلوط شده و به‌صورت پودر درآمدند. در گام بعد، با استفاده از الک لرزان، نمونه کاملاً یکدست با اندازه ذرات  $75\ \mu\text{m}$  (مش ۲۰۰) آماده شد. برای تعیین ترکیب درصد مواد در پودر باتری لیتیم-یون، از روش ذوب قلیایی استفاده شد. بدین ترتیب که ابتدا پودر باتری به

می‌کند. هر فلزی که در جدول اکسایش-کاهش بالاتر از یون  $\text{Fe}^{3+}$  قرار گرفته باشد مانند آلومینیوم، مس و نیکل، توانایی آزاد شدن توسط این باکتری را خواهد داشت. این باکتری با اکسیداسیون  $\text{Fe}^{2+}$  (یون فروس) تولید  $\text{Fe}^{3+}$  (یون فریک) می‌کند که باعث انحلال فلزات سنگین در محیط می‌شود (۱۵)، (۱۶).

در گستره مطالعات انجام شده، تا به حال روشی زیستی دومرحله‌ای باتری‌های مستعمل لیتیم-یون سکه‌ای با استفاده از باکتری اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدانس گزارش نشده است. در همین راستا در این پژوهش به‌منظور استخراج فلزات لیتیم، کبالت و منگنز و نیز کاهش آلودگی‌های زیست محیطی، فرایند روشی زیستی دومرحله‌ای این باتری‌ها به کمک باکتری اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدانس انجام شده است. همچنین امکان بهبود شاخص‌های رشد باکتری و افزایش بازیابی فلزات در غلظت توده‌های بالا با اضافه کردن تدریجی پودر باتری به محیط کشت حاوی باکتری اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدانس نیز بررسی شد. لذا مهمترین اهداف این مطالعه را می‌توان در موارد زیر خلاصه نمود:

- بررسی کارایی روشی زیستی در استخراج فلزات باتری‌های مستعمل لیتیم-یون سکه‌ای به‌وسیله باکتری اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدانس،
- افزایش میزان بازیابی فلزات با ارزش به کمک فناوری روشی زیستی،

- بررسی امکان افزایش بازیابی فلزات با اضافه کردن تدریجی پودر باتری در غلظت توده بالا.

لازم به ذکر است که این پژوهش از دو دیدگاه زیست محیطی و ارزش اقتصادی بازیابی فلزات موجود در باتری مستعمل، حائز اهمیت است:

۱- ضرورت اجرا طرح از دیدگاه زیست محیطی: دور ریختن باتری‌های مستعمل همراه با پسماندهای جامد شهری باعث آغشته شدن پسماندهای دفع شده در محل دفن زباله به فلزات سنگین می‌شود که در نتیجه شیرابه خروجی از محل‌های دفن مملو از فلزات سنگین می‌شود. در واقع فلزات سنگین

**شمارش سلولی**

در این روش از میکروسکوپ نوری و لام مخصوص نئوبار (مشخصات: عمق 1 mm و مساحت  $25 \times 0.1$  mm) برای شمارش سلولی استفاده شده است. بدین منظور، بعد از تنظیم میکروسکوپ روی بزرگنمایی 40 و تزریق مقداری نمونه به فضای بین لام نئوبار و لامل سنگی، تعداد باکتری‌های موجود در مربع 16 خانه‌ای لام نئوبار شمارش شد و عدد به دست آمده در ضرب  $10^5 \times 2/5$  ضرب شد. عدد حاصل، تعداد باکتری‌ها در حجم 1 mL از نمونه را نشان می‌داد. هر چه تعداد باکتری‌های مشاهده شده در خانه‌ها دقیق‌تر شمرده شوند، محاسبات از نظر آماری به تعداد واقعی باکتری‌ها نزدیک‌تر خواهد بود (21). برای شمارش سلول در آزمایش‌های فروشویی زیستی، ارلن‌های حاوی پودر و نمونه مدت زمان کمی در حالت ساکن گذاشته می‌شد تا پودر موجود در ارلن مقداری ته‌نشین شود و بعد از مایع رویی با سمپلر نمونه کشیده شد. سپس این نمونه روی لام قرار داده شد و مطابق مراحل قبل تعداد باکتری‌ها شمرده شد. همچنین برای شمارش باکتری‌ها در حالت تراکم بالای جمعیت سلولی،  $50 \mu\text{L}$  از نمونه توسط آب مقطر به میزان 5 برابر و یا در صورت نیاز 10 برابر رقیق شد.

**انجام فرایند فروشویی زیستی**

فرایند فروشویی زیستی را می‌توان با چند رویکرد انجام داد. در فروشویی تک مرحله‌ای، پودر باتری سترون از همان ابتدا به همراه تلقیح باکتری به محیط کشت اضافه می‌شود. در فروشویی دومرحله‌ای، باکتری در غیاب پودر باتری مورد پیش کشت قرار گرفته (همانند محیط کشت خالص) و زمانی که باکتری وارد فاز لگاریتمی (فاز رشد فعال) شد، پودر باتری سترون به محیط اضافه می‌شود. در این پژوهش به دلیل عدم تحمل باکتری به حضور غلظت بالای فلزات و عدم رشد در حالت فروشویی تک مرحله‌ای با غلظت توده‌های بالا (حتی با وجود انجام فرایند خوسازی باکتری تنها تا غلظت توده  $1 \text{ g/L}$  رشد کرد)، از فروشویی دومرحله‌ای برای بازیابی و سمیت زدایی از فلزات باتری‌های مستعمل استفاده شد. در این راستا باکتری با میزان تلقیح 10 درصد در ارلن‌هایی حاوی 100 mL محیط

میزان  $0.25 \text{ g}$  توزین شد و در بوته پلاتینی با کمک مخلوط سدیم-پتاسیم کربنات و اسید بوریک روی شعله حرارت داده شد و سپس با استفاده از کوره الکتریکی در دمای  $950^\circ \text{C}$  ذوب شد. در ادامه محتوای مواد مذاب به کمک اسید کلریدریک به نسبت 1:1 و 5 mL تیزاب سلطانی حل شد و در بالن ژوژه 100 mL به حجم رسانیده شد. سپس غلظت فلزات موجود در محلول با استفاده از دستگاه طیف‌سنجی پلاسمای جفت شده القایی (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) اندازه‌گیری و محاسبه شد.

**روش اندازه‌گیری pH و Eh نمونه پودر**

به‌منظور تعیین ماهیت قلیایی، اسیدی و یا خنثی نمونه و اندازه‌گیری pH، 1 g از نمونه به 100 mL آب مقطر اضافه و با سرعت 140 rpm با همزن مغناطیسی هم زده شد. بعد از گذشت 24 h، pH توسط pH متر اندازه‌گیری شد که مقدار آن 11 بود. اندازه‌گیری pH تا 7 روز ادامه پیدا کرد تا pH به مقدار ثابت 10/6 رسید که مشخص شد نمونه ماهیت قلیایی دارد.

Eh یا همان پتانسیل اکسایش-کاهش، نشانگر تغییرات غلظت یون‌های آزاد موجود در محلول است. پتانسیل اکسایش-کاهش توسط دستگاه Eh متر و با گذاشتن پراب مخصوص به داخل محلول، اندازه‌گیری شد.

**ریزاندامگان و محیط کشت**

سویه/اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدانس (PTCC No.: 1647) از سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران تهیه شد. محیط کشت این سویه (معروف به محیط کشت 9 K) شامل ترکیبات  $3 \text{ g/L } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ،  $0.1 \text{ g/L } \text{KCl}$ ،  $0.5 \text{ g/L } \text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ،  $0.1 \text{ g/L } \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ،  $0.5 \text{ g/L } \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  و  $44/25 \text{ g/L } \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  است (20). pH اولیه محیط کشت نیز با اسید سولفوریک 98 درصد در حدود 2 تنظیم شد؛ اما در طول مدت رشد باکتری و طی فرایند فروشویی زیستی هیچ اسیدی به محیط کشت جهت تنظیم pH اضافه نشد.

ادامه پیدا کرد. در نهایت بعد از گذشت ۴۸ h از آخرین مرحله اضافه کردن پودر باتری غلظت فلزات موجود در محلول مجدداً اندازه‌گیری شد (مجموع بازه زمانی این روند ۱۲ روز به طول انجامید). همچنین آزمون کنترل (محیط کشت بدون باکتری) با غلظت توده ۱۰۰ g/L نیز انجام شد.

- تعیین نرخ بازیابی فلزات از پودر باتری لیتیم-یون -  
به‌منظور بررسی درصد بازیابی فلزات موجود در باتری لیتیم-یون پس از فروشویزی زیستی از معادله ۱ استفاده شده است.

$$(۱) \quad \text{درصد بازیابی فلزات} = \frac{C_s}{C_F \times \frac{M_F}{V_s}} \times 100$$

که در آن:  $C_s$ : غلظت فلزات بازیابی شده بعد از فرایند فروشویزی زیستی ( $\text{mg/L}$ )،  $C_F$ : غلظت فلزات قبل از فرایند فروشویزی زیستی ( $\text{mg/L}$ )،  $M_F$ : جرم پودر باتری استفاده شده در فرایند ( $\text{g}$ ) و  $V_s$ : حجم محیط فروشویزی ( $\text{L}$ ) است (۱۳).

به‌طور کلی برای افزایش اطمینان از نتایج، تمامی آزمایش‌های اندازه‌گیری شاخص‌های رشد باکتری و میزان بازیابی فلزات در ۳ تکرار انجام شدند و میانگین نتایج گزارش شده است. همچنین میزان انحراف معیار در اندازه‌گیری‌ها به‌صورت بازه خطا در نمودارهای مربوط به نتایج قابل مشاهده است.

### یافته‌ها

- خصوصیات پودر باتری لیتیم-یون سکه‌ای -  
غلظت فلزات پودر باتری در جدول ۱ ارائه شده است. عناصر منگنز، لیتیم، منیزیم و کبالت به‌ترتیب بیشترین مقدار را در پودر باتری اولیه به خود اختصاص داده‌اند.

کشت ۹K و در شرایط دمایی  $30^\circ\text{C}$  و سرعت ۱۴۰ rpm رشد داده شد و زمانی که باکتری به ابتدای فاز رشد لگاریتمی رسید (زمانی که افت ناگهانی pH اتفاق افتاد که این امر با افزایش پتانسیل اکسایش-کاهش نیز همراه بود)، پودر باتری به محیط کشت باکتری اضافه شد. بعد از گذشت مدت زمان معین، ارلن‌ها فیلتر شده و غلظت فلزات موجود در محلول تعیین شد. این سری آزمایش‌ها با غلظت توده‌های ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ g/L از پودر باتری صورت گرفت. در حین فرایند نیز تعداد سلول‌ها، غلظت یون فریک، pH و Eh محیط اندازه‌گیری شد. برای تعیین زمان موردنیاز فروشویزی زیستی به‌منظور دستیابی به حداکثر بازیابی، به‌صورت روزانه میزان بازیابی فلزات اندازه‌گیری شد. بالاترین بازیابی در روز دوازدهم فروشویزی زیستی دومرحله‌ای مشاهده شد. به همین علت، شاخص‌های رشد باکتری /سیدی تیوباسیلوس فرواکسیدانس در حضور پودر باتری نیز در طی مدت ۱۲ روز اندازه‌گیری شد. برای جبران تبخیر آب در حین انجام تمامی آزمایش‌ها، آب مقطر استریل به ارلن‌ها اضافه شد.

### - بررسی تاثیر اضافه کردن تدریجی پودر باتری به محیط کشت

به‌منظور بررسی تاثیر نحوه اضافه کردن پودر باتری بر بازیابی فلزات و بر میزان بهبود شاخص‌های رشد باکتری، آزمایش اضافه کردن تدریجی پودر باتری به محیط کشت در بالاترین غلظت توده (۱۰۰ g/L) نیز بررسی شد. بدین منظور پودر باتری به میزان ۲۰ g/L در ابتدای فاز رشد لگاریتمی باکتری به محیط کشت حاوی باکتری افزوده شد. بعد از آن در ۴ نوبت دیگر و هر ۴۸ h یکبار، ۲۰ g/L پودر باتری به محیط کشت اضافه شد و این رویه تا رسیدن غلظت پودر باتری به غلظت توده ۱۰۰ g/L

جدول ۱- غلظت فلزات پودر باتری مستعمل سکه‌ای

عناصر	Zn	Mg	Fe	Al	Co	Mn	Li
غلظت (پودر) (mg/kg)	۲۰	۹۰۹	۴۲۱	۱۹۵	۵۳۲	۵۲۶۵۸۰	۳۵۸۵۲

مناسب برای اضافه کردن پودر باتری به محیط کشت در روش فروشویی زیستی دومرحله‌ای انتخاب شد.

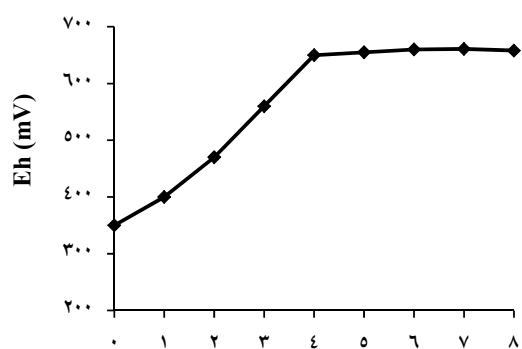
### - نتایج حاصل از فروشویی زیستی دومرحله‌ای باتری‌های لیتیم-یون سکه‌ای

نمودار ۲ (الف) میزان بازیابی فلزات لیتیم، منگنز و کبالت را در غلظت توده‌های مختلف نشان می‌دهد. با توجه به نتایج نشان داده شده در نمودار ۲ (الف)، با افزایش غلظت توده میزان بازیابی فلزات کاهش می‌یابد و در غلظت توده ۱۰۰ g/L به پایین‌ترین میزان رسیده است. با توجه به افت ناگهانی در بازیابی فلزات از غلظت توده ۴۰ تا ۵۰ g/L می‌توان گفت نقطه شکست در این محدوده وجود دارد. بالاترین بازیابی فلزات

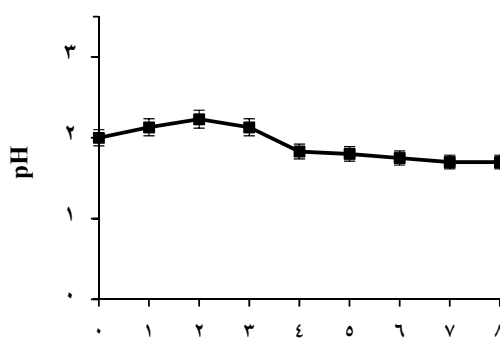
نتایج حاصل از XRD نیز حضور فازهای  $Mn_3O_4$  (هاسماتیت) و  $LiMn_2O_4$  (منگنز لیتیم اکسید) را در پودر باتری نشان داد. این ساختار در سایر پژوهش‌ها نیز گزارش شده است (۲۲).

### - نتایج حاصل از کشت خالص باکتری اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدانس

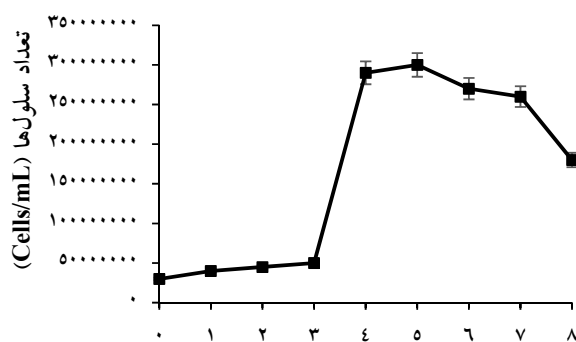
نمودار ۱ تغییرات الف (pH، ب) Eh و ج) تعداد سلول‌های سویه اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدانس را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود فاز رشد لگاریتمی در طی مدت زمان ۳ روز اتفاق می‌افتد؛ شروع فاز لگاریتمی با افت ناگهانی pH که نشان‌دهنده شروع تولید یون  $H^+$  است و افزایش پتانسیل اکسایش-کاهش رخ می‌دهد؛ بنابراین روز سوم به‌عنوان روز



(ب) Eh (mV) vs. زمان (روز)



(الف) pH vs. زمان (روز)

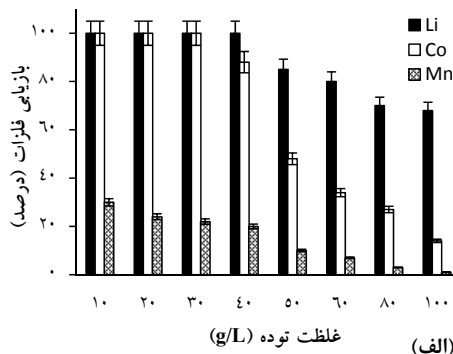
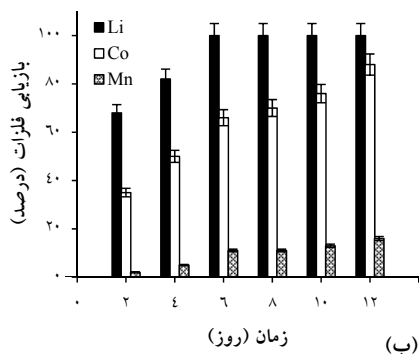


(ج) تعداد سلول‌ها (Cells/mL) vs. زمان (روز)

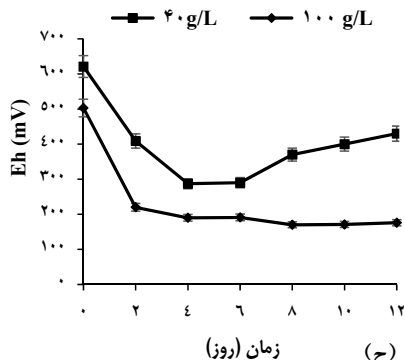
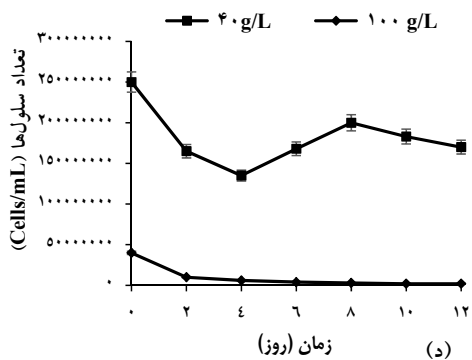
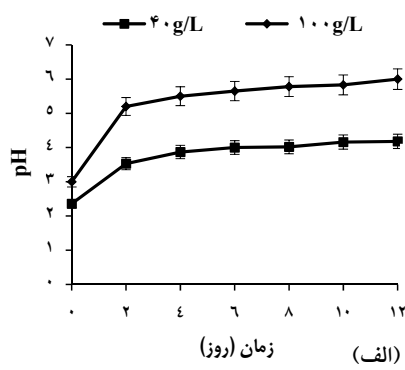
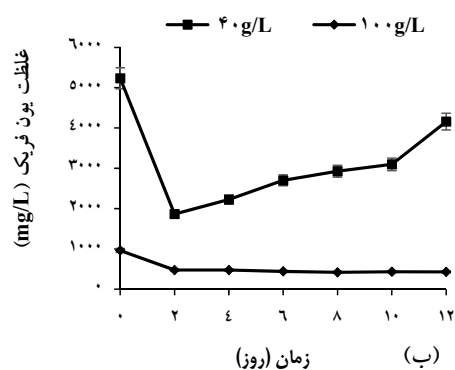
نمودار ۱- تغییرات الف) pH، ب) Eh و ج) تعداد سلول‌های سویه اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدانس در کشت خالص (زمان صفر مربوط به روز تلقیح است)

که در نمودار ۲ (ب) مشاهده می‌شود بالاترین بازیابی در روز دوازدهم فروشویی زیستی دومرحله‌ای به‌دست آمد. نمودار ۳ تغییرات الف) pH، ب) غلظت یون فریک، ج) Eh و د) تعداد سلول‌ها را در طی فرایند فروشویی زیستی دومرحله‌ای پودر باتری توسط باکتری اسیدی‌تیوباسیلوس فرواکسیدانس نشان می‌دهد. با اینکه فرایند فروشویی زیستی دومرحله‌ای با

لیتیم، کبالت و منگنز در غلظت توده ۴۰ g/L به ترتیب به میزان ۱۰۰، ۸۸ و ۲۰ درصد و در غلظت توده ۱۰۰ g/L به ترتیب برابر با ۶۸، ۱۴ و ۱ درصد بوده است. از آنجایی‌که بالاترین بازیابی مربوط به غلظت توده ۴۰ g/L بود، میزان بازیابی فلزات لیتیم، کبالت و منگنز با گذشت زمان و در طول مدت ۱۲ روز در این غلظت توده به‌دست آمد. همان‌طور



نمودار ۲- بازیابی فلزات الف) در غلظت توده‌های مختلف (ب) در غلظت ۴۰ g/L پودر باتری در طول مدت ۱۲ روز



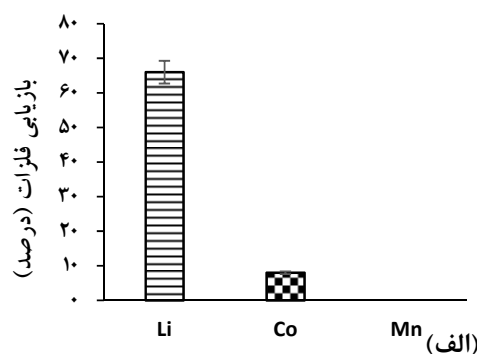
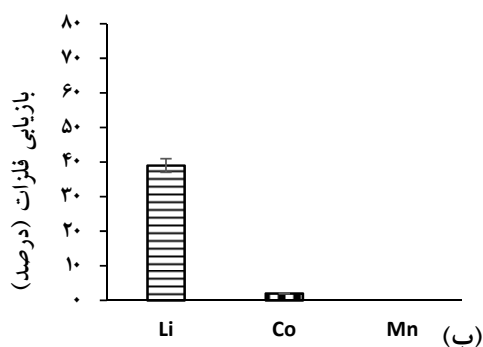
نمودار ۳- تغییرات الف) pH، ب) غلظت یون فریک، ج) Eh، د) تعداد سلول‌ها در حضور پودر باتری در غلظت توده ۴۰ و ۱۰۰ g/L (زمانی‌که پودر باتری به محیط کشت باکتری اضافه شده، به‌عنوان زمان صفر در نظر گرفته شده است)

اندازه‌گیری شد. لیتیم ۶۶ درصد و کبالت به میزان ۸ درصد بازیابی شد، بازیابی منگنز نیز ناچیز بود. نمودار ۴ (الف) میزان بازیابی در حالت اضافه کردن تدریجی پودر و نمودار ۴ (ب) میزان بازیابی حاصل از آزمون کنترل در غلظت توده ۱۰۰ g/L را نشان می‌دهد.

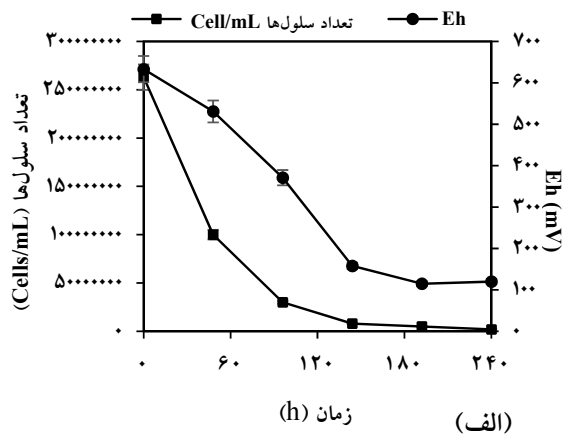
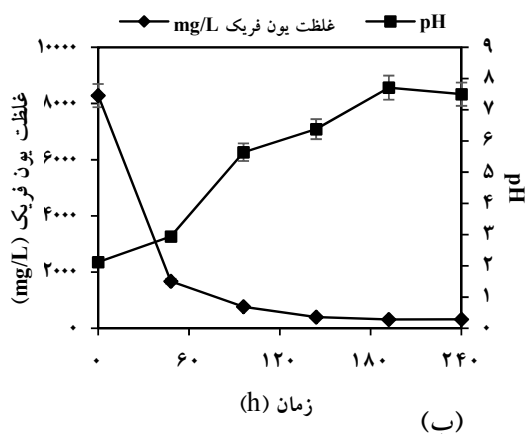
شاخصه‌های رشد باکتری در این شرایط شامل تغییرات Eh و تعداد سلول‌ها در نمودار ۵ (الف) و تغییرات pH و غلظت فریک در نمودار ۵ (ب) مشخص شده است. منظور از زمان صفر در نمودار، زمانی است که باکتری در اوایل فاز لگاریتمی بوده

غلظت توده‌های ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ g/L از پودر باتری صورت گرفت اما به دلیل اینکه بالاترین بازیابی مربوط به غلظت توده ۴۰ g/L بود، تنها داده‌های مربوط به غلظت توده ۴۰ g/L و بالاترین غلظت توده مورد آزمایش یعنی ۱۰۰ g/L نشان داده شده‌اند.

- بررسی اثر اضافه کردن تدریجی پودر باتری لیتیم-یون سکه‌ای در فروشویی زیستی دومرحله‌ای در حالت اضافه کردن تدریجی پودر، بازیابی فلزات لیتیم، کبالت و منگنز ۴۸ h بعد از اضافه کردن آخرین مقدار پودر باتری



نمودار ۴- بازیابی فلزات در الف) آزمایش افزودن تدریجی پودر باتری به محیط کشت باکتری اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدانس بعد از ۲۴۰ h، ب) آزمون کنترل



نمودار ۵- تغییرات Eh و تعداد سلول‌ها (ب) pH و غلظت یون فریک در حالت افزودن تدریجی پودر باتری به محیط کشت اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدانس (زمانی که پودر برای اولین بار به محیط اضافه شده، به‌عنوان زمان صفر در نظر گرفته شده است)

پس از اینکه  $Mn_3O_4$  و  $LiMn_2O_4$  در محیط به فرم نامحلول  $MnO_2$  درآمدند، برای تبدیل  $Mn^{4+}$  به  $Mn^{2+}$ ، به یک عامل کاهنده قوی مانند فروس نیاز است. سوبه اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدانس از  $MnO_2$  به عنوان گیرنده نهایی الکترون برای تنفس سلولی در زنجیره متابولیسم خود استفاده می کند. به طور کلی باکتری های اکسیدکننده آهن نسبت به باکتری های اکسیدکننده سولفور، توانایی بالاتری در بازیابی فلز منگنز دارند، زیرا این باکتری ها قادرند با استفاده از یون فروس،  $Mn^{4+}$  را به فرم محلول  $Mn^{2+}$  درآورند (۲۵، ۲۸).

بازیابی کبالت به واکنش های اکسایش-احیا  $Fe^{2+}$  نیز وابسته است. با توجه به اینکه در پودر اولیه باکتری کمپلکس کبالت موجود نیست، می توان گفت کبالت به فرم  $Co^{3+}$  نامحلول موجود است و برای بازیابی باید به فرم محلول  $Co^{2+}$  درآید (۲۹، ۳۰).

همان طور که مشاهده شد، در فروشویی زیستی دومرحله ای با باکتری اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدانس، بازیابی فلزات لیتیم، کبالت و منگنز در غلظت توده  $40 \text{ g/L}$  پودر باکتری مستعمل سکه ای به ترتیب به میزان ۱۰۰، ۸۸ و ۲۰ درصد بوده است. این در حالی است که Mishra و همکاران طی فروشویی تک مرحله ای با باکتری اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدانس برای بازیابی باکتری های لیتیم-یون، توانستند به بازیابی ۶۵ درصد کبالت در غلظت توده  $5 \text{ g/L}$  و بازیابی ۵۵ درصد کبالت در غلظت توده  $10 \text{ g/L}$  برسند (۲۹) که این مقایسه نشان از موفقیت آمیز بودن فرایند فروشویی زیستی دومرحله ای دارد. Ijadi و همکاران نیز در سال ۲۰۱۴ در پژوهشی از باکتری اسیدی تیوباسیلوس فرواکسیدانس خوسازی شده برای فروشویی زیستی باکتری های نیکل-متال هیدرید و نیکل-کادمیم، استفاده کردند. نتیجه این فروشویی، بازیافت بیش از ۸۷ درصد نیکل و ۹۳/۷ درصد کبالت و نزدیک به ۶۷ درصد فلز سنگین کادمیم گزارش شده است. این محققان گزارش کردند که استفاده از این باکتری به منظور فرایند فروشویی زیستی از ارزش بالایی برخوردار است (۲۰).

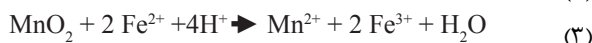
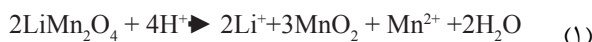
و پودر باکتری به محیط کشت اضافه شده است. با اضافه کردن پودر باکتری هر ۴۸ h یک بار، نمودار pH سیر صعودی و نمودار Eh سیر نزولی داشته است. بعد از ۴۸ h از اضافه کردن آخرین غلظت توده پودر باکتری، میزان pH به ۷/۵ و Eh به ۱۲۰ mV رسیده است.

## بحث

بازیابی لیتیم نسبت به دو فلز دیگر بالاست. لیتیم فلز بسیار واکنش پذیری است و با گرفتن پروتون از فاز جامد به فاز مایع انتقال پیدا می کند، پس به طور کلی می توان بیان کرد که انحلال فلز لیتیم به شدت به اسیدیته محیط بستگی دارد (۲۳). فلز لیتیم با مصرف پروتون موجود در محیط و تولید  $OH^-$  می تواند مانع از کاهش pH در محیط شود (۲۴).

فلز کبالت نیز درصد بازیابی بالاتری نسبت به فلز منگنز داشته است. دلیل این امر این است که  $MnO_2$  توسط یک سری فرایندهای آنزیمی به فرم محلول در می آید و منگنز باید از ماتریکس پودر خارج شود که فرایند کندی است، به همین دلیل فلز کبالت سریع و راحت تر به فرم محلول درآمده و بازیابی بالاتری دارد (۲۵). در تحقیقی که توسط Marcincakova و همکاران بر بازیابی کبالت و لیتیم از باکتری های لیتیم-یون با باکتری های اسید دوست صورت گرفته بود نیز این روند مشاهده شد که لیتیم بازیابی بالاتری نسبت به کبالت دارد (۲۶).

در پودر باکتری لیتیم-یون سکه ای فلز منگنز به فرم  $Mn_3O_4$  و  $LiMn_2O_4$  وجود دارد. پروتونی که در اثر واکنش های اکسایش-کاهش توسط باکتری در محیط رها می شود، توسط  $LiMn_2O_4$  مصرف شده و طبق واکنش ۱ باعث تولید لیتیم-یون و  $MnO_2$  نامحلول می شود (۲۷).  $Mn_3O_4$  نیز طبق واکنش ۲ اکسید شده و تولید  $MnO_2$  می کند.  $MnO_2$  نیز طبق واکنش ۳ تولید یون  $Mn^{2+}$  می کند (۲۸).



فرایند فروشویی کاهش می‌یابد که نشان از عدم تحمل سمیت محیط و غلظت بالای فلزات سنگین توسط باکتری و مرگومیر سلول‌ها دارد.

این نکته نیز قابل توجه است که در آزمایش‌های فروشویی زیستی بعد از اضافه کردن پودر باتری، pH افزایش می‌یابد. این افزایش pH نشان‌دهنده این است که اسید موجود در محیط (پروتون‌ها) مصرف می‌شود. همچنین انحلال برخی فلزات همچون لیتیم نیز باعث افزایش قلیابیت محیط شده و pH را افزایش می‌دهد. علاوه بر موارد ذکر شده، همان‌طور که نتایج نشان داد طبیعت پودر باتری لیتیم-یون سکه‌ای قلیابی است که خود باعث بالا رفتن pH در محیط کشت می‌شود.

همچنین با مقایسه نتایج به‌دست آمده از آزمایش‌های فروشویی زیستی دومرحله‌ای در حالت اضافه کردن تدریجی پودر (انحلال ۶۶ درصد لیتیم، ۸ درصد کبالت و هیچ منگنزی) و اضافه کردن یکباره ی پودر به محیط کشت حاوی باکتری (انحلال ۶۸ درصد لیتیم، ۱۴ درصد کبالت و ۱ درصد منگنز)، می‌توان نتیجه گرفت که اضافه کردن تدریجی غلظت توده تأثیری در بهبود رشد و تحمل باکتری نسبت به فلزات سنگین نداشته و درصد بازیابی فلزات در هر دو حالت تقریباً یکسان است. در واقع میزان فلزات بازیابی شده در غلظت توده  $100 \text{ g/L}$  چه در حالت اضافه کردن یکباره پودر و چه در حالت اضافه کردن تدریجی پودر بیشتر به‌خاطر فروشویی شیمیایی بوده است و باکتری‌ها در این شرایط فعالیت مؤثری نداشته‌اند. آزمایش کنترل (محیط کشت بدون باکتری) که در این غلظت توده صورت گرفت، نشان داد که حدود ۳۹ درصد لیتیم، ۲ درصد کبالت و هیچ منگنزی بازیابی شد. دلیل ۳۹ درصد بازیابی فلز لیتیم در آزمایش کنترل نشان‌دهنده واکنش‌پذیری شدید آن با محیط آبی است. همان‌طور که گفته شد در غلظت توده  $100 \text{ g/L}$ ، لیتیم دارای بازیابی ۶۶ درصد بوده است که این بازیابی علاوه بر واکنش‌پذیری لیتیم با آب به‌خاطر وجود فریک اولیه‌ای است که توسط باکتری و قبل از اضافه کردن پودر در فرایند فروشویی زیستی دومرحله‌ای تولید شده است.

به‌طور کلی از کاستی‌های روش فروشویی زیستی می‌توان به دوره

تحقیق پیش‌رو با باکتری اسیدی‌تیوباسیلوس فرواکسیدانس صورت گرفته است، مطالعات دیگری با سایر باکتری‌ها نیز صورت گرفته است که بازیابی قابل قبولی از فلزات باتری‌های لیتیم-یون را ارائه داده‌اند. Xin و همکاران در سال ۲۰۰۹، ترکیبی از باکتری‌های اکسیدکننده آهن و اکسیدکننده گوگرد را برای بازیافت باتری‌های لیتیم-یون استفاده کردند. نتایج نشان داد که بالاترین بازیافت لیتیم در پایین‌ترین pH ( $1/54$ ) و به‌واسطه عنصر گوگرد به‌عنوان منبع انرژی به‌دست می‌آید. در مقابل فروشویی کبالت در pH بالاتر و با  $2 \text{ g/L}$  عنصر گوگرد و  $2 \text{ g/L}$  پیریت انجام شد. بیشینه بازیافت کبالت و لیتیم در مدت زمان ۵ روز به ترتیب ۹۰ و ۸۰ درصد گزارش شده است؛ این محققان گزارش کردند که استفاده ترکیبی از این باکتری‌ها به‌منظور فرایند فروشویی زیستی از ارزش بیشتری برخوردار است (۲۳). همچنین Niu و همکاران در سال ۲۰۱۴، فروشویی زیستی فلزات از باتری لیتیم-یون را توسط مخلوط دو باکتری گرمادوست *آلیسایکلوپاسیلوس* و *سولفوپاسیلوس* (اکسیدکننده آهن و اکسیدکننده گوگرد) انجام دادند. بیشترین میزان بازیابی در غلظت توده  $20 \text{ g/L}$  گزارش شده است. در این غلظت توده در مدت زمان ۲۰ روز فلزات لیتیم و کبالت به ترتیب ۷۲ و ۸۹ درصد بازیابی شدند (۳۰).

همان‌طور که در نمودار ۳ مشاهده می‌شود، در روند فرایند فروشویی زیستی با غلظت توده  $40 \text{ g/L}$  تعداد سلول‌ها در ابتدا کاهش می‌یابد. این امر به علت این است که جذب سلول‌ها بر توده جامد موجود در محلول منجر به کاهش تعداد سلول‌های شمارش شده می‌شود. همچنین زمانی که غلظت توده اضافه می‌شود، منجر به وارد شدن یک شوک ناگهانی به باکتری، کاهش رشد و درنهایت کاهش شمارش سلولی می‌شود؛ اما با گذشت زمان و تطابق باکتری با محیط تعداد سلول‌ها افزایش می‌یابد. همزمان با افزایش تعداد سلول‌ها، میزان Eh نیز افزایش می‌یابد که این افزایش هم به‌واسطه اکسایش یون‌های  $\text{Fe}^{2+}$  به یون‌های  $\text{Fe}^{3+}$  توسط باکتری‌ها است. در فروشویی زیستی با غلظت توده  $100 \text{ g/L}$  به دلیل غلظت بالای فلزات سنگین و سمیت محیط، تعداد سلول‌ها، میزان یون فریک و Eh تا پایان

از آزمایش‌های فروشویی زیستی دومرحله‌ای در غلظت توده  $100 \text{ g/L}$  در حالت اضافه کردن تدریجی پودر (لیتیم، کبالت و منگنز به ترتیب ۶۶، ۸ و صفر درصد) و حالت اضافه کردن یکباره ی پودر به محیط کشت حاوی باکتری (لیتیم، کبالت و منگنز به ترتیب ۶۸، ۱۴ و ۱ درصد)، می‌توان نتیجه گرفت که اضافه کردن تدریجی غلظت توده تاثیری در بهبود رشد و تحمل باکتری نسبت به فلزات سنگین نداشته و درصد بازیابی فلزات در هر دو حالت تقریباً یکسان و بیشتر به‌صورت شیمیایی بوده است. به‌طور کلی، نتایج این پژوهش بیانگر بازیافت موفقیت‌آمیز فلزات گران‌بها از باتری‌های مستعمل با استفاده از روش سبز و دوستدار محیط زیست فروشویی زیستی با استفاده از باکتری اسیدی‌تیوباسیلوس فرواکسیدانس بوده است که می‌تواند مورد توجه پژوهشگران و صنعتگران قرار گیرد.

### ملاحظات اخلاقی

نویسندگان کلیه نکات اخلاقی شامل عدم سرقت ادبی، انتشار دوگانه، تحریف داده‌ها و داده‌سازی را در این مقاله رعایت کرده‌اند.

### تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل بخشی از پایان‌نامه با عنوان "فروشویی زیستی باتری‌های مستعمل لیتیم-یون سکه‌ای" در مقطع کارشناسی ارشد سال ۱۳۹۵ است که با حمایت دانشگاه تربیت مدرس انجام شده است.

عملیات طولانی‌تر در مقایسه با روش‌های متداول و همچنین وابستگی به شرایط محیطی مانند دما اشاره کرد (۱۴). با اعمال شرایطی همچون استفاده از باکتری‌هایی با توانایی بالاتر در فروشویی، بهینه‌سازی فرایند، استفاده از یون‌های کاتالیزوری و ... می‌توان مدت‌زمان فروشویی زیستی را کاهش و بازیابی فلزات را افزایش داد. طبق آزمایش‌های Zeng و همکاران، افزودن یون کاتالیزور مس به محیط فروشویی زیستی، باعث افزایش دو برابری بازیابی کبالت از باتری‌های لیتیم-یون شده است (۳۱). همچنین با افزودن یون نقره به‌عنوان کاتالیزور، فلز کبالت بازدهی بیش از دو برابر داشته است (۳۲).

### نتیجه‌گیری

باتری‌های لیتیم-یون از آلاینده‌های پرمخاطره برای محیط زیست شناخته می‌شوند؛ لذا بازیابی فلزات سنگین و سمی از این باتری‌ها به‌منظور کاهش خطرات زیست محیطی این پسماندهای جامد در اولویت قرار گرفته است. با توجه به نتایج به‌دست آمده، روش فروشویی زیستی دومرحله‌ای با باکتری اسیدی‌تیوباسیلوس فرواکسیدانس راهکاری مناسب برای بازیابی فلزات باتری‌های مستعمل سکه‌ای است. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت توده، میزان بازیابی فلزات کاهش یافته و در غلظت توده  $100 \text{ g/L}$  به پایین‌ترین میزان می‌رسد و بالاترین بازیابی برای فلزات لیتیم، کبالت و منگنز به ترتیب به میزان ۱۰۰، ۸۸ و ۲۰ درصد و در غلظت توده  $40 \text{ g/L}$  و در مدت زمان ۱۲ روز به‌دست آمد. با مقایسه بازیابی فلزات حاصل

## References

1. Sistani N, Moeinaddini M, Khorasani N, Hamidian A, Ali-Taleshi M, Azimi Yancheshmeh R. Heavy metal pollution in soils nearby Kerman steel industry: metal richness and degree of contamination assessment. Iranian Journal of Health and Environment. 2017;10(1):75-86 (in Persian).
2. Past V, Mesdaghinia A, Naderi M. Determination of toxic metals pollution using extraction (TCLP) in six brands of vermicompost produced from bio-wastes in Tehran. Iranian Journal of Health and Environment. 2016;9(2):289-98 (in Persian).
3. Sonoc A, Jeswiet J. A review of lithium supply and demand and a preliminary investigation of a room temperature method to recycle lithium ion batteries to recover lithium and other materials. Procedia Cirp. 2014;15:289-93.
4. Zeng X, Li J, Singh N. Recycling of spent lithium-ion battery: a critical review. Critical Reviews in Environmental Science and Technology. 2014;44(10):1129-65.

5. Sabouhi M, Nejadkoorki F, Azimzadeh H, Taleshi A. Heavy metal pollution in the floor dust of Yazd battery repairing workshops in 2014. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2016;9(1):127-38 (in Persian).
6. Bahaloo-Horeh N, Mousavi S, Shojaosadati S. Bio-leaching of valuable metals from spent lithium-ion mobile phone batteries using *Aspergillus niger*. *Journal of Power Sources*. 2016;320:257-66.
7. Sonoc A, Jeswiet J, Soo VK. Opportunities to improve recycling of automotive lithium ion batteries. *Procedia CIRP*. 2015;29:752-57.
8. Dewulf J, Van der Vorst G, Denturck K, Van Langenhove H, Ghyoot W, Tytgat J, et al. Recycling rechargeable lithium ion batteries: critical analysis of natural resource savings. *Resources, Conservation and Recycling*. 2010;54(4):229-34.
9. Zhang Y, Harb JN. Performance characteristics of lithium coin cells for use in wireless sensing systems: Transient behavior during pulse discharge. *Journal of Power Sources*. 2013;229:299-307.
10. Rashid M, Gupta A. Experimental assessment and model development of cycling behavior in Li-ion coin cells. *Electrochimica Acta*. 2017;231:171-84.
11. Woligroski D. Real-time clock/nonvolatile RAM (CMOS RAM) batteries. United Kingdom: Purch; 2012 [cited 2017 Dec 8]. Available from: <https://www.tomshardware.co.uk/power-supply-protection-calculate-consumption,review-32356-10.html>.
12. Al-Thyabat S, Nakamura T, Shibata E, Iizuka A. Adaptation of minerals processing operations for lithium-ion (LiBs) and nickel metal hydride (NiMH) batteries recycling: Critical review. *Minerals Engineering*. 2013;45:4-17.
13. Bahaloo-Horeh N, Mousavi SM. Enhanced recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries through optimization of organic acids produced by *Aspergillus niger*. *Waste Management*. 2017;60:666-79.
14. Asghari I, Mousavi S, Amiri F, Tavassoli S. Bio-leaching of spent refinery catalysts: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2013;19(4):1069-81.
15. Abdollahy M, Shojaosadati SA, Zare Tavakoli H, Valivand A. Bioleaching of low grade uranium ore of Saghand mine. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*. 2011;30(4):71-79.
16. Atak S, Önal G, Çelik MS. *Innovations in Mineral and Coal Processing*: Taylor & Francis; 1998.
17. ZandAD, Abduli M. Current situation of used household batteries in Iran and appropriate management policies. *Waste Management*. 2008;28(11):2085-90.
18. Xue Wang GG, Callie W. Babbitt, Kirti Richa. Economies of scale for future lithium-ion battery recycling infrastructure. *Resources, Conservation and Recycling*. 2014;83:53-62.
19. Jadhav U, Hocheng H. A review of recovery of metals from industrial waste. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. 2012;54(2):159-67.
20. Bajestani MI, Mousavi S, Shojaosadati S. Bioleaching of heavy metals from spent household batteries using *Acidithiobacillus ferrooxidans*: statistical evaluation and optimization. *Separation and Purification Technology*. 2014;132:309-16.
21. Celis JE, Carter N, Simons K, Small JV, Hunter T, Shotton D. *Cell Biology: A Laboratory Handbook*. 3rd ed. Netherlands: Elsevier; 2005.
22. Liu B-S, Wang Z-B, Zhang Y, Yu F-D, Xue Y, Ke K, et al. Preparation of submicrocrystal LiMn2O4 used Mn3O4 as precursor and its electrochemical performance for lithium ion battery. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015;622:902-07.
23. Xin B, Zhang D, Zhang X, Xia Y, Wu F, Chen S, et al. Bioleaching mechanism of Co and Li from spent lithium-ion battery by the mixed culture of acidophilic sulfur-oxidizing and iron-oxidizing bacteria. *Bioresource Technology*. 2009;100(24):6163-69.
24. Choi M-S, Cho K-S, Kim D-S, Kim D-J. Microbial recovery of copper from printed circuit boards of waste computer by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*. 2004;39(11-12):2973-82.
25. Lee EY, Noh S-R, Cho K-S, Ryu HW. Leaching of Mn, Co, and Ni from manganese nodules using an anaerobic bioleaching method. *Journal of Bioscience and Bioengineering*. 2001;92(4):354-59.
26. Marcincakova R, Kadukova J, Mrazikova A, Velgosova O, Luptakova A, Ubaldini S. Metal bioleaching from spent lithium-ion batteries using

- acidophilic bacterial strains. *Inżynieria Mineralna*. 2016;17(1):117--20.
27. Liu B-S, Wang Z-B, Zhang Y, Yu F-D, Xue Y, Ke K, et al. Preparation of submicrocrystal  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  used  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  as precursor and its electrochemical performance for lithium ion battery. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015;622:902-07.
28. Xin B, Jiang W, Aslam H, Zhang K, Liu C, Wang R, et al. Bioleaching of zinc and manganese from spent Zn–Mn batteries and mechanism exploration. *Bioresource Technology*. 2012;106:147-53.
29. Mishra D, Kim D-J, Ralph D, Ahn J-G, Rhee Y-H. Bioleaching of metals from spent lithium ion secondary batteries using *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Waste Management*. 2008;28(2):333-38.
30. Niu Z, Zou Y, Xin B, Chen S, Liu C, Li Y. Process controls for improving bioleaching performance of both Li and Co from spent lithium ion batteries at high pulp density and its thermodynamics and kinetics exploration. *Chemosphere*. 2014;109:92-98.
31. Zeng G, Deng X, Luo S, Luo X, Zou J. A copper-catalyzed bioleaching process for enhancement of cobalt dissolution from spent lithium-ion batteries. *Journal of Hazardous Materials*. 2012;199:164-69.
32. Zeng G, Luo S, Deng X, Li L, Au C. Influence of silver ions on bioleaching of cobalt from spent lithium batteries. *Minerals Engineering*. 2013;49:40-44.



Available online: <http://ijhe.tums.ac.ir>

Original Article



## Two-step bioleaching of Li, Co and Mn from spent lithium-ion coin cells batteries using *Acidithiobacillus ferrooxidans*

T Naseri, N Bahaloo Horeh, SM Mousavi\*

Biotechnology Group, Department of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

### ARTICLE INFORMATION:

**Received:** 30 January 2018  
**Revised:** 22 April 2018  
**Accepted:** 28 April 2018  
**Published:** 20 June 2018

**Keywords:** Lithium battery, Heavy metals, Bioleaching, *Thiobacillus ferrooxidans*

\*Corresponding Author:  
mousavi\_m@modares.ac.ir

### ABSTRACT

**Background and Objective:** Batteries can be hazardous to the environment and human health due to their toxic compounds. In this study, for detoxification and recovery of metals from spent coin batteries, a two-step bioleaching using *Acidithiobacillus ferrooxidans* was investigated.

**Materials and Methods:** A number of spent coin batteries were powdered. The powder was added to the bacterial culture medium and after 12 days the concentration of leached metals was determined. For investigating the effect of how to add the powder on metals recovery, the gradual addition of powder to the medium was carried out. For this purpose, the powder was added to the medium every 48 h at a rate of 20 g/L until the pulp density of 100 g/L. All experiments were run in triplicate and the standard deviation was shown as an error bar in the graphs.

**Results:** With an increase in pulp density, the metals recovery rate reduced. The highest recovery rates for lithium, cobalt and manganese was 100%, 88% and 20%, in pulp density of 40 g/L after 12 days. Leaching of lithium, cobalt and manganese was 66%, 8% and 0%, if the powder was added gradually until pulp density of 100 g/L.

**Conclusion:** The two-step bioleaching using *Acidithiobacillus ferrooxidans* was an appropriate method for recovery of metals from spent coin batteries. Also, gradual powder addition to the medium did not have a positive effect on the metals recovery and on improvement of bacterial growth characteristics. The metals recovery in high pulp densities was mainly due to chemical leaching.